Einwirkung

aromatischer Kohlenwasserstoffe auf Pyrosulfurylchlorid

sowie

Darstellung zweier isomerer Pseudocumidinsulfonsäuren.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Hermann Rose
aus Stralsund.

Rostock.
Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.
1896.

Referent: Professor Dr. Michaelis.

Seinen lieben Eltern

in kindlicher Dankbarkeit und Verehrung

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0116

I. Teil.

Einwirkung aromatischer Kohlenwasserstoffe auf Pyrosulfurylchlorid.

Einleitung.

Dem Pyrosulfurylchlorid sehr nahe verwandt ist das Sulfurylchlorid.

Dieses wurde zuerst von Regnault dargestellt, welcher es dadurch erhielt, dass er Schwefligsäureanhydrid und Chlor im Sonnenlichte auf einander wirken liess.[1])

Bald darauf veröffentlichte Melsens zwei neue Darstellungsweisen, welche derart waren, dass er: SO_2 und Cl_2 dadurch vereinigte, dass er beide Gase über frisch ausgeglühte Kohle oder in Eisessig leitete.[2]) Ihm folgte Gustavsohn.[3]) Dieser erhielt das Sulfurylchlorid nach folgender Gleichung:

$$2\,BCl_3 + 4\,SO_3 = 3\,SO_2Cl_2 + SO_3B_2O_3.$$

A. Michaelis bewies, dass durch allmähliche Zersetzung von Schwefeloxytetrachlorid: $S_2O_3Cl_4$ neben $SOCl_2$ Sulfurylchlorid entsteht.[4]) Williamson und Schiff glaubten aus: PCl_5 und SO_3 das

[1]) Ann. phys. 69. 170.
J. pr. 18. 93, sowie 19. 243.
[2]) Compt. rend. 76. 92.
[3]) Berichte, 5. 332a, sowie 6. 10a.
[4]) Berichte 6. 1452.

Sulfurylchlorid erhalten zu haben.[1]) Michaelis aber wies nach, dass hierbei nur das Pyrosulfurylchlorid entstanden war.[2])

Endlich erhielt H. Schulz[3]) das Sulfurylchlorid dadurch, dass er abwechselnd: SO_2 und Cl_2 über Kampher leitete.

Die Einwirkung des Sulfurylchlorids auf aromatische Kohlenwasserstoffe, Thiophen und einige Derivate der Fettreihe wurden im hiesigen Universitätslaboratorium von A. Töhl und O. Eberhard näher untersucht.

Dieselben fanden, dass das SO_2Cl_2 beim Erhitzen unter Druck auf Benzol in der Weise einwirkte, dass sich Monochlorbenzol bildete. Liessen sie es dagegen unter Zuhülfenahme von Al_2Cl_6 auf Benzol ohne Druck und Wärme einwirken, so bildete sich das Benzolsulfonchlorid. Setzten sie zu dieser Mischung das Al_2Cl_6 längere Zeit hinzu und erwärmten zum Schluss, so erhielten sie nach der Formel:

$$2\,C_6H_6 + SO_2Cl_2 = (C_5H_5)_2SO_2 + 2\,HCl$$

das Diphenylsulfon oder Sulfobenzid. Aehnliche Resultate erhielten sie aus Toluol und Sulfurylchlorid. Bei höherer Temperatur nämlich ergab das Gemisch p-Chlortoluol neben etwas Benzylchlorid.

Wurde hingegen Al_2Cl_6 hinzugefügt, so war das Reactionsproduct p-Chlortoluol und p-Toluolsulfonchlorid.

Bei längerem Zusatz von Al_2Cl_6 jedoch und gelindem Ermärmen auf dem Wasserbade, erhielten sie das p-Ditolylsulfon, neben wenig Sulfamid nach vorheriger Zugabe von alkoholischem Ammoniak.

---

[1]) Annalen der Chemie 92. 242; 102. 111; Phil. Mag. 7. 365.
[2]) Jenaische Zeitschrift 6. 233; 292.
[3]) J. pr. 23. 351; Berichte 14. 989. 2225.

Auf m-Xylol wirkte das SO_2Cl_2 bei längerem Erhitzen zum Sieden in der Weise ein, dass sich Monochlormetaxylol: $C_5H_3{}^{4}Cl({}^{1}CH_3)_2{}^{3}$ bildete.

Dasselbe Gemisch ergab bei noch höherer Temperatur unter Druck als Reactionsproduct, neben Monochlormetaxylol, wenig Toluylchlorid. Wurde hingegen wieder Al_2Cl_6 hinzugethan und zum Schluss erwärmt, so erhielten sie Metaxylolsulfonchlorid: $C_3H_3({}^{1}CH_3)({}^{3}CH_3)SO_2{}^{4}Cl$ und Chlormetaxylol $C_6H_3{}^{4}Cl({}^{3}CH_3)_2{}^{1}$.

Brachten sie Pseudocumol mit SO_2Cl_2 und Al_2Cl_6 zusammen, so trat keine Reaction ein. Erst wenn erwärmt wurde, bildete sich Pseudocumolsulfonchlorid: $C_6H_2({}^{1}CH_3)({}^{3}CH_3)({}^{4}CH_3)_3SO_2{}^{6}Cl$ und das symmetrische Monochlorpseudocumol: $C_6H_2{}^{6}Cl({}^{1}CH_3)({}^{3}CH_3)({}^{4}CH_3)_3$.

Töhl und Eberhard haben dann noch die Einwirkung des SO_2Cl_2 auf Durol untersucht, wobei sie Dichlordurol erhielten. Analoge Resultate zeitigte die Einwirkung des Sulfurylchlorids auf Prehnitol und Pentamethylbenzol. Das erstere ergab Dichlorprehnitol, das letztere Chlorpentamethylbenzol. Monoaethylbenzol und SO_2Cl_2 lieferten unter Einwirkung von Al_2Cl_6 Chloraethylbenzol.

Das Reactionsproduct von SO_2Cl_2 mit Isopropylbenzol bei Gegenwart von Al_2Cl_6 war p-Chlorisopropylbenzol und Dipara-Isopropylbenzolsulfon.

Auf Naphtalin wirkte das SO_2Cl_2 in der Weise ein, dass sich neben geringen Mengen β-Chlornaphtalin α-Chlornaphtalin bildete.

Mit Tiophen lieferte das Sulfurylchlorid unter Mitwirkung von Al_2Cl_6 neben wenig Chlortiophen Trichlordithienyl: $C_8H_3Cl_3S_2$ und Dichlorthienyl: $C_8H_4Cl_2S_2$.

Trockenes salzsaures Anilin gab im gepulverten Zustande mit vielem Tetrachlorkohlenstoff über-

gossen und mit SO_2Cl_2 zusammengebracht, das Trichloranilin.

Dieselben Reactionen wurden mit dem salzsauren Mesidin und Pseudocumidin ausgeführt. Sie ergaben aber kein isolirbares Chlorierungsproduct.

p-Nitranilin und SO_2Cl_2 lieferten nach 24stündigem Stehen Dichlornitranilin.

Auf Jodbenzol wirkte SO_2Cl_2 in der Weise ein, dass sich Benzoljodidchlorid bildete.

Eisessig und SO_2Cl_2 in geschlossener Bombe 4 Stunden auf 110° erhitzt gaben Monochloressigsäure.

Wurde hingegen die Reaction so ausgeführt, dass sie in siedenden Eisessig langsam SO_2Cl_2 tropften, so erhielten Töhl und Eberhard neben Monochloressigsäure noch geringe Mengen Acetylchlorid.

Dieses oben mehrfach erwähnte Sulfurylchlorid leitet sich theoretisch dadurch von der Schwefelsäure ab, dass man die beiden OH-Gruppen der Schwefelsäure durch Cl ersetzt. Vollführt man dasselbe bei der Pyroschwefelsäure: $HO \cdot SO_2 \cdot O \cdot SO_2OH$, so gelangt man zum Pyrosufurylchlorid, welches, wie wir sehen werden, auch in seinen Reactionen hinsichtlich der aromatischen Kohlenwasserstoffe, mit dem Sulfurylchlorid viele Aehnlichkeit besitzt.

Das Pyrosulfurylchlorid nun wurde auf mannigfache Art und Weise dargestellt.

Michaelis liess Phosphoroxychlorid unter Erhitzen auf 160° im zugeschmolzenen Rohr auf Schwefelsäureanhydrid wirken:

$$6\,SO_3 + 2\,POCl_3 = 3\,S_2O_5Cl_2 + P_2O_5$$

oder Chlorthionyl auf Schwefelsäureanhydrid:

$$SOCl_2 + 2\,SO_3 = S_2O_5Cl_2 + SO_2.$$

H. Rose kühlte Chlorschwefel stark ab, sättigte ihn mit Schwefelsäureanhydrid und destillierte:

$$S_2Cl_2 + 5\,SO_3 = S_2O_5Cl_2 + 5\,SO_2.$$

Auch Kochsalz und Schwefelsäureanhydrid geben ausser pyroschwefelsaurem Natrium Pyrosulfurylchlorid:

$$2\,NaCl + 4\,SO_3 = S_2O_5Cl_2 + Na_2S_2O_7.$$

Letztere Darstellungsweise geschieht in einer Retorte, in welcher sich SO_3 befindet; hierzu bringt man gepulvertes NaCl und destilliert, bis der Rückstand geschmolzen ist.

Das so erhaltene Product wird nochmals über NaCl rectificiert.

Schützenberger und Armstrong stellten es aus Schwefelsäureanhydrid und Tetrachlorkohlenstoff dar:

$$CCl_4 + 2\,SO_3 = COCl_2 + S_2O_5Cl_2.$$

Armstrong versetzte Chloroform mit Schwefelsäureanhydrid:

$$CHCl_3 + 2\,SO_3 = CO + S_2O_5Cl_2 + HCl.$$

Nebenreaction: $SO_3 + HCl = SO_3HCl$.

Auch Phosphorpentachlorid und Schwefelsäureanhydrid geben Pyrosulforylchlorid:

$$2\,SO_3 + PCl_5 = S_2O_5Cl_2 + POCl_3.$$

Ebenso Chlorsulfonsäure und Phosphorpentachlorid:

$$2\,SO_2OHCl + PCl_5 = S_2O_5Cl_2 + POCl_3 + 2\,HCl.$$

Das hier zur Verwendung kommende Pyrosulfurylchlorid wurde dargestellt aus 2 Mol. Schwefelsäurechlorhydrin und 1 Mol. Phosphorpentoxyd:

$$2\,SO_2OHCl + P_2O_5 = 2\,HPO_3 + S_2O_5Cl_2.$$

Um dasselbe zu reinigen wurde es nochmals über P_2O_5 destilliert. Dieses so gewonnene Pyrosulfurylchlorid zeigte sich als eine klare Flüssigkeit, die an der Luft rauchte und daher vor

Feuchtigkeit geschützt werden musste. Es siedete bei 146° und sank auf Wasser gebracht zum Unterschied von Schwefelsäurechlorhydrin ohne Zischen unter. Hierbei zersetzte es sich nach einiger Zeit unter sehr stürmischer Reaction zu Salzsäure und Schwefelsäure:

$$S_2O_5Cl_2 + 3\,H_2O = 2\,H_2SO_4 + 2\,HCl.$$

Bei starker Hitze zerfällt es in Chlor, Schwefelsäureanhydrid und Schwefligsäureanhydrid.

Nach Michaelis giebt es in der Kälte schon mit Phosphorchlorid und Schwefligsäureanhydrid Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid, während mit Phosphorpentachlorid beim Erwärmen oder sehr langsamen Einwirken in der Kälte Schwefligsäureanhydrid, Chlor und Phosphoroxychlorid entsteht:

$$S_2O_5Cl_2 + PCl_5 = 2\,SO_2 + 2\,Cl_2 + POCl_3.$$

H. Rose fand, dass es mit Kochsalz unter starker Wärmeentwickelung eine feste, durchscheinende, nicht rauchende Masse gab, welche beim Erhitzen Chlor, Schwefligsäureanhydrid, dischwefelsaures Natrium und unzersetztes Pyrosulfurchlorid abschied.

Mit Schwefelblumen erhitzt, destilliert Chlorschwefel. Antimon giebt unter intensiver Einwirkung viel Schwefeldioxyd, neben Trioxyd, Antimonsulfat und Antimonchlorid.

Roter Phosphor liefert mit Pyrosulfurylchlorid Phosphortrichlorid. Zink, Kupfer, Eisen chloriert es unter Entweichen von schwefliger Säure.

Litteratur.

A. Michaelis, Jenaische Zeitschrift für Medicin und Naturwissenschaft 6. 235. 240 und 292.
Zeitschrift für Chemie (2) 7. 149 und 152.
H. Rose, Poggendorfs Annalen, 44. 291.
Rosenstiehl, Comptes rendus, 53. 658.
Schützenberger, Comptes rendus, 69. 352.
Annalen der Chemie und Pharmacie, 154. 375.
Prudhomme, Comptes rendus, 70. 1137.
Annalen der Chemie und Pharmacie, 156. 242.
H. C. Armstrong, Journal für prakt. Chemie (2) 244.
Bericht der Deutschen chemischen Gesellschaft. 2. 712; 3. 730.
A. Töhl u. O. Eberhard, Berichte 26. 2940, 2945, 2949.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von $S_2O_5Cl_2$ auf Benzol.

Als ersten Kohlenwasserstoff liess ich Benzol auf Pyrosulfurylchlorid wirken, indem ich zu 1 Mol. Benzol langsam 1 Mol. Pyrosulfurylchlorid goss.

Es trat sofort eine heftige Reaction unter lebhafter Wärmeentwickelung ein.

Nach Zusatz von H_2O schied sich ein weisser Körper ab, welcher anfangs noch Chlorreactionen zeigte und auch nach angestellten Analysen noch bis 4 % Chlor besass. Nachdem der Körper jedoch aus Aether mehrere Male umkrystallisiert war, wurde ein Grünfärben der Flamme durch Kupferoxyd und den entstandenen Körper nicht mehr wahrgenommen.

Der neu entstandene Körper war nicht löslich in kaltem Wasser, etwas in siedendem, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in heissem. In Aether löste er sich leicht und schied sich in kleinen monoklinen Krystallen wieder ab.

Der Schmelzpunkt lag bei 128°. Eine Analyse ergab, dass sich das Diphenylsulfon oder Sulfobenzid gebildet hatte[1]) nach der Formel:

$$2\,C_6H_6 + SO_2Cl_2 = (C_6H_5)_2SO_2 + 2\,HCl$$

oder

$$2\,C_6H_5 + SO_2O = (C_5H_5)_2SO_2 + H_2O.$$

[1]) Beilstein, 1888. II. 524.

Das Pyrosulfurylchlorid hatte sich also gespalten in SO_3 und SO_2Cl_2. Das Entweichen von HCl bestätigte diese Annahme.

Substanz: 0,158 gr. $BaSO_4 = 0{,}164$. $S = 0{,}0225$.

Gefunden:	Berechnet:
14,24 % S.	14,68 % S.

Substanz: 0,153 gr. $CO_2 = 0{,}370$. $C = 0{,}101$.

Gefunden:	Berechnet:
66,01 % C.	66,05 % C.

Substanz: 0,153 gr. $H_2O = 0{,}068$. $H = 0{,}0075$.

Gefunden:	Berechnet:
4,90 % H.	4,58 % H.

Einwirkung von $S_2O_5Cl_2$ auf Toluol.

Für den zweiten Versuch brachte ich wieder 1 Mol. $S_2O_5Cl_2$ mit 1 Mol. Toluol unter denselben Umständen wie vorhin zusammen. Die Flüssigkeit färbte sich unter Wärmeentwickelung violett. Sie wurde jedoch bald dunkel und von syrupartiger Consistenz. Nach Zusatz von H_2O schied sich eine dunkle, ölige Masse ab. Aus der alkoholischen Lösung derselben schied sich der gebildete Körper vom Rande des Gefässes in weissen Nadeln aus, am Grunde jedoch in schönen, grossen, deutlich erkennbaren monoklinen Krystallen, die bei 158° schmolzen und sich als das Di-p-tolylsulfon oder Sulfotoluid erwiesen[1]):

$$C_6H_4\overset{1}{C}H_3SO_2\overset{4}{C}H_3\overset{1}{C}{}_6H_4.$$

Substanz: 0,147 gr. $BaSO_4 = 0{,}142$. $S = 0{,}0195$.

Gefunden:	Berechnet:
13,26 % S.	13,01 % S.

[1]) Beilstein, 1888. II. 531.

Substanz: 0.312 gr. $CO_2 = 0{,}777$. $C = 0{,}212$.

Gefunden:	Berechnet:
67,95 % C.	68,29 % C.

Substanz: 0.312 gr. $H_2O = 0{,}162$. $H = 0{,}018$.

Gefunden:	Berechnet:
5,76 % H.	5,69 % H.

Einwirkung von $S_2O_5Cl_2$ auf m-Xylol.

Als weiteren Kohlenwasserstoff liess ich 1 Mol. m-Xylol auf 1 Mol. Pyrosulfurylchlorid wirken. Es trat wieder eine sehr heftige Reaction ein, wobei die Flüssigkeit sich erhitzte und eine tief braune Färbung annahm. Im vorgeschlagenen Wasser fand sich grade wie bei den beiden vorangegangenen Reactionen: HCl, H_2SO_3 und H_2SO_4.

Die Flüssigkeit nun, welche sich durch das Zusammenwirken von m-Xylol und Pyrosulfurylchlorid gebildet hatte, wurde langsam mit H_2O zusammengebracht. Hierbei schied sich eine ölige Masse ab, die auch in Kältemischung nicht fest zu erhalten war:

Ich nahm dieselbe in Aether auf, um das eventuell gebildete Sulfonchlorid zu isolieren. Nach Verdunsten des Aethers wurde der Rückstand in Alkohol gelöst und mit starkem Ammoniak stehen gelassen. Nach längerer Zeit hatte sich eine feste, weisse Masse gebildet, die bei 137° schmolz und das m-Xylolsulfamid war:

$$C_6H_3\overset{1}{C}H_3 \cdot \overset{3}{C}H_3\overset{4}{S}O_2NH_2$$ [1]).

Substanz: 0.411 gr. $BaSO_4 = 0{,}522$. $S = 0{,}0716$.

Gefunden:	Berechnet:
17,42 % S.	17,20 % S.

[1]) Beilstein, 1888. II. 108.

Substanz: 0,297 gr. Barom. = 760 mm.
Temperatur = 18° C. Vol. = 20 ccm.
N = 0,023102 gr.

Gefunden:	Berechnet:
7,77 % N.	7,56 % N.

Einwirkung von $S_2O_5Cl_2$ auf Pseudocumol.

Weiter brachte ich gleiche moleculare Mengen $S_2O_5Cl_2$ und Pseudocumol zusammen. Das Gemisch erwärmte sich stark und nahm rotbraune Färbung an.

Nach vorsichtigem Zusatz von H_2O sonderte sich eine ölige, bräunliche Masse ab, die allmählich erstarrte.

Sie wurde in Aether aufgenommen und krystallisierte im Vacuum aus dem Aether in wunderschönen grossen, durchsichtigen monoklinen Prismen, die bei 61° schmolzen und nach der Analyse sich als das symmetrische Pseudocumolsulfonchlorid:

$$C_6H_2\overset{1}{C}H_3 \cdot \overset{2}{C}H_3 \cdot \overset{4}{C}H_3 \cdot SO_2\overset{5}{C}l$$

erwiesen [1]).

Substanz: 0,323 gr. $BaSO_4 = 0,348$. S = 0,0478.

Gefunden:	Berechnet:
14,79 % S.	14,64 % S.

Substanz: 0,181 gr. AgCl = 0,120. Cl = 0,029.

Gefunden:	Berechnet:
16,03 % Cl.	16,24 % Cl.

Substanz: 0,434 gr. $CO_2 = 0,784$. C = 0,213.

Gefunden:	Berechnat:
49,08 % C.	49,42 % C.

Substanz: 0,434 gr. $H_2O = 0,211$. H = 0,235.

Gefunden:	Berechnet:
5,41 % H.	5,03 % H.

[1]) Beilstein, 1888. II. 112.

Um dieses Chlorid in's Amid zu verwandeln, wurde es in Alkohol gelöst und hierzu starkes Ammoniak gesetzt.

Nach längerer Zeit schieden sich weisse Blättchen ab, welche sich auch in heissem H_2O lösten. Der Schmelzpunkt war bedeutend höher geworden und lag bei 175°, was mit dem symmetrischen Pseudocumolsulfamid übereinstimmte:

$$C_6H_2\overset{1}{C}H_3\overset{2}{C}H_3\overset{4}{C}H_3\overset{5}{S}O_2NH_2\ ^1).$$

Substanz: 0,455 gr. $BaSO_4 = 0{,}535$. $S = 0{,}073$.

Gefunden:	Berechnet:
16,13 % S.	16,08 % S.

Substanz: 0,235 gr. Barom. = 756 mm.
Temperatur = 24°. Vol. = 16 ccm.
N = 0,0178448 gr.

Gefunden:	Berechnet:
7,57 % N.	7,03 % N.

Das Pyrosulfurylchlorid hatte sich bei seiner Wirkung auf m-Xylol oder Pseudocumol also ebenfalls gespalten in:

$$SO_2Cl_2 + SO_3:$$

$$C_6H_3(\overset{1}{C}H_3)(\overset{2}{C}H_3)(\overset{4}{C}H_3) + SO_2Cl_2 = C_6H_2(\overset{1}{C}H_3)(\overset{2}{C}H_3)(\overset{4}{C}H_3)\overset{5}{S}O_2Cl - HCl.$$

Einwirkung von $S_2O_5Cl_2$ auf Benzol in geschlossenen Röhren unter Druck und Hitze.

Von Herrn Professor Dr. Töhl wurde ich auf eine Arbeit aufmerksam gemacht, die im Meyerschen Laboratorium von Rosenberg[2]) vorgenommen war. Dieser hatte Pyroschwefelsäure auf halogensubstituiertes Thiophen einwirken lassen, sowie auch auf p-Dibrombenzol.

[1]) Beilstein, 1888. II. 112.
[2]) Berichte I. 652.

In der Kälte trat kaum merkliche Reaction ein. Erst wenn er Dibrombenzol und Pyroschwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt hatte, schied sich ein weisser Körper ab, welcher in kaltem H_2O unlöslich war und sich als Dibrombenzolsulfonsäureanhydrid erzeigte:

$$C_6H_3Br_2SO_2OSO_2Br_2H_3C_6.$$

Ich versuchte Aehnliches mit Pyrosulfurylchlorid und Benzol.

Hierzu nahm ich 3 Röhren mit verschiedener Füllung:

Nr. I 7,8 gr. C_6H_6 + 17,5 gr. $S_2O_5Cl_2$.
Nr. II 7,8 gr. C_6H_6 + 21,5 gr. $S_2O_5Cl_2$.
Nr. III 7,8 gr. C_6H_6 + 25,5 gr. $S_2O_5Cl_2$.

Nr. II war dem Moleculargewicht entsprechend gefüllt, d. h. 1 Mol. Benzol auf 1 Mol. Pyrosulforylchlorid, Nr. I 4 gr. Pyrosulforylchlorid weniger und Nr. III 4 gr. Pyrosulfurylchlorid mehr, als Nr. II.

Alle 3 Röhren brachte ich zu gleicher Zeit in den Schiessofen und liess sie hier bei 150 ° $1^1/_2$ Stunden liegen.

Bei dem Herausnehmen zeigte es sich, dass die III. Röhre, also die, in welcher das Pyrosulfurylchlorid sich im Ueberschuss befunden hatte, die fruchtbringendste war.

Während in den ersten beiden Röhren keine Krystalle zu sehen waren, hatten sich in der III. der ganzen Länge nach schöne, weisse Nadeln abgesetzt, die in Benzol aufgenommen, in denselben weissen Nadeln wieder herauskrystallisierten. Der Körper sublimierte, was anfangs bei der Verbrennung Schwierigkeiten hervorrief.

Mit ausgeglühtem Kupferoxyd zeigte er an der Flamme starke Chlorreaction, enthielt jedoch keinen Schwefel.

Die Vermuthung, dass sich hier Hexachlorbenzol gebildet hatte, wurde durch den Schmelzpunkt 226° sowohl als durch die Analyse vollauf bestätigt[1]).

Dasselbe Resultat erhielt Knoll im hiesigen Universitäts-Laboratorium mit Schwefeloxytetrachlorid und Benzol nach der Gleichung:

$$2\,S_2O_3Cl_4 + C_6H_6 = C_6Cl_6 + 2\,H_2SO_4 + 2\,HCl + S_2Cl_2 + SOCl_2 + S.$$

Substanz: 0,114 gr. AgCl = 0,3448. Cl = 0,0852.

Gefunden:	Berechnet:
74,73 % Cl.	74,73 % Cl.

Substanz: 0,229 gr. CO_2 = 0,2097. C = 0,0572.

Gefunden:	Berechnet:
24,89 % C.	25,26 % C.

Einwirkung von $S_2O_5Cl_2$ auf p-Dibrombenzol.

Es hatte sich also beim Zusammenbringen von $S_2O_5Cl_2$ mit Benzol kein Anhydrid gebildet. Ich versuchte es daher mit p-Dibrombenzol.

Es wäre möglich, dass sich hier nach der Formel:

$$S_2O_5Cl_2 + 2\,C_6H_4Br_2 = C_6H_3Br_2SO_2OSO_2Br_2C_6H_3 + 2\,HCl$$

das Anhydrid bilden könnte.

Ich brachte daher 2 Mol. Dibrombenzol mit 1 Mol. Pyrosulfurylchlorid zusammen.

Nachdem ich Beides auf dem Wasserbade erwärmt hatte, goss ich nach einiger Zeit, analog den Versuchen Rosenbergs, das Ganze in eine grosse Menge Eiswasser. Ein Anhydrid wurde aber nicht gefunden.

[1]) Beilstein, 1888 II. 33.

Zweiter Versuch.

Diesmal liess ich 1 Mol. Dibrombenzol auf 1 Mol. Pyrosulfurylchlorid wirken und erhielt ebenfalls ein negatives Resultat.

Dritter Versuch.

Hierbei brachte ich 1 Mol. Dibrombenzol mit 1 Mol. Pyrosulfurylchlorid zusammen in einer geschlossenen Röhre und liess diese 12 Stunden in siedendem H_2O hängen. Auch hier wurde kein Resultat gezeitigt.

Vierter Versuch.

Jetzt liess ich 1 Mol. Dibrombenzol auf 2 Mol. Pyrolulfurylchlorid eine Stunde lang im Schiessofen bei 150° auf einander einwirken.

Das Ganze wurde wieder in H_2O eingetragen.

Es schied sich eine weisse Substanz ab, die sich trocknen liess. Bei 170° bräunte sie sich und war bei 230° noch nicht geschmolzen.

Im Gegensatz zu Rosenbergs Anhydriden liess sie sich aber in Aether lösen.

Da die Ausbeute zu gering war, um den Körper zu analisieren, nahm ich dasselbe Experiment nochmals in 4 Röhren mit verschiedenen Füllungen vor.

In die Röhre Nr. 1 brachte ich 12 gr Dibrombenzol und 11 gr Pyrosulfurylchlorid, d. h. 1 Mol. $C_6H_4Br_2$ + 1 Mol. $S_2O_5Cl_2$;

Nr. II 12 gr. $C_6H_4Br_2$ + 15 gr. $S_2O_5Cl_2$;
Nr. III 12 gr. $C_6H_4Br_2$ + 19 gr. $S_2O_5Cl_2$;
Nr. IV 12 gr. $C_6H_4Br_2$ + 23 gr. $S_2O_5Cl_2$.

Sämmtliche Röhren liess ich vier Stunden im Schiessofen bei 160° liegen.

Das Resultat war, dass die II. und III. Röhre völlständig mit weissen Nadeln ausgekleidet waren,

während sich in der I. und IV. Röhre wenig oder gar nichts befand.

Die Nadeln waren unlöslich in Wasser, Eisessig, Phenol. Löslich in Benzol, Toluol, Pseudocumol, woraus sie umkrystallisiert wurden.

Jetzt zeigte sich aber, dass die Schmelzpunkte der Producte aus den einzelnen Röhren ganz verschieden waren, z. B. 226°, 246°, 265° etc.

Ebenso zeigte sich bei einigen Schwefel, bei andern wieder nicht.

Die Analysen fielen vollkommen verschieden aus, so dass sich eine Formel aus ihnen überhaupt nicht entwickeln liess.

Ebenso erging es mit Toluol und Pyrosulfurylchlorid, welche beiden in den verschiedensten Mischungsverhältnissen keine Resultate lieferten.

Es lag also ein Conglomerat verschiedener Körper vor, welche sich alle in demselben Medium lösten und sich daher nicht trennen liessen.

Aus diesem Grunde wurden weitere Versuche aufgegeben.

Aus den vorstehend beschriebenen Versuchen über die Einwirkung aromatischer Kohlenwasserstoffe auf Pyrosulfurylchlorid geht hervor, dass dasselbe also entweder Sulfone oder Sulfonchloride bildet, wenn die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht, dass es aber beim Erhitzen mit Benzol in geschlossenen Röhren auf 150° stark chlorierend wirkt, indem Hexachlorbenzol gebildet wurde.

II. Teil.

Darstellung zweier isomerer Pseudosulfonsäuren.

Einleitung.

Um zu Körpern der aromatischen Reihe zu gelangen, die ausser einer NH_2-Gruppe auch die SO_2OH-Gruppe enthalten, giebt es zwei Wege, die auch im Folgenden ausschliesslich eingeschlagen sind.

Man sulfoniert entweder einen Körper, der bereits die NH_2-Gruppe besitzt, oder nitriert einen solchen, welcher die SO_2OH-Gruppe enthält und reduciert die NO_2-Gruppe.

So gelangte Gerhardt[1]) zur Sulfanilsäure dadurch, dass er schwefelsaures Anilin auf 180—200° erhitzte.

Buckton und Hoffmann[2]) erhitzten Anilin mit 2 Teilen rauchendes H_2SO_4 und bekamen ebenfalls die Sulfanilsäure. Wenghöffer[3]) brachte Anilin mit Aethylschwefelsäurechlorid zusammen, um zu ähnlichem Resultate zu gelangen.

Limpricht reducierte p-Nitrobenzolsulfonsäure[4]) und erhielt die Amidobenzolsulfonsäure.

[1]) Annalen, 60. 316.
[2]) Annalen, 100. 163.
[3]) Journal für prakt. Chemie (2), 16. 454.
[4]) Annalen, 177. 80.

Die o-Toluidin-m-Sulfonsäure stellte Pechmann[1] dar, indem er p-Toluidin-m-Sulfonsäure in rauchende HNO_3 eintrug. Dadurch erzeugte er o-Nitrodiazo-m-Toluolsulfonsäure, welche beim Kochen mit Alkohol unter Druck in o-Nitro-m-Toluolsulfonsäure übergeht. Letztere Säure wird dann mit Schwefelammonium reduciert.

Gerver[2]) erhitzte o-Toluidin mit rauchender H_2SO_4 auf 160-180° und erhielt die o-Toluidin-m-Sulfonsäure.

Pagel[3]) nahm zu demselben Zweck besser Aethylschwefelsäure und erwärmte auf 200°.

Foth[4]) erhielt dasselbe durch Reducieren der Nitrosäure.

Nevile und Winther[5]) erhitzten gleiche Molecüle o-Toluidin mit Vitriolöl auf 200–230°, um zu demselben Ziele zu gelangen.

o-Toluidin-p-Sulfonsäure stellten Beck[6]), sowie Beilstein und Kahlberg[7]) dar durch Reduction von o-Nitro-p-Toluolsulfonsäure mit Schwefelammonium.

Sulfone des m-Toluidin.

Die m-Toluidin-o-Sulfonsäure stellte Lorenz dar[8]), indem er auf m-Toluidin bei 160—175° rauchende H_2SO_4 wirken liess. Hierbei erhielt er nebenher auch Toluidindisulfonsäuren.

[1]) Annalen, 173. 215.
[2]) Annalen, 169. 374.
[3]) Annalen, 176. 292.
[4]) Annalen, 230. 306.
[5]) Berichte, 13. 1941.
[6]) Journal für prakt. Chemie, 1869. 211.
[7]) Annalen, 155. 21.
[8]) Annalen, 172. 185.

Hayduck[1]) bekam m-Toluidin-p-Sulfonsäure aus a-Brom-p-Toluolsulfonsäure, die er nitrierte. Die Nitrosäure wurde reduciert und das Brom durch Natriumamalgam entfernt.

Sulfone des p-Toluidin.

Erhitzt man p-Toluidin mit rauchender H_2SO_4, so erhält man neben p-Toluidin-m-Sulfonsäure und p-Toluidin-Disulfonsäure die p-Toluidin-o-Sulfonsäure.[2])

Bei Reduction der p-Nitrotoluol-o-Sulfonsäure gelangten Beilstein und Kahlberg[3]) zu der entsprechenden Toluidinsulfonsäure.

p-Toluidin-m-Sulfonsäure entsteht neben der o-Sulfonsäure beim Erhitzen von p-Toluidin und rauchender H_2SO_4. Werden 20—30 gr. von dem p-Toluidin mit 40—60 gr. rauchender H_2SO_4 auf 180° erhitzt, bis sich Geruch nach SO_2 bemerkbar macht, so hat sich wesentlich p-Toluidin-m-Sulfonsäure gebildet. Erhitzt man längere Zeit, so entsteht weniger m-Sulfonsäure, dafür aber mehr o-Sulfonsäure und p-Toluidindisulfonsäure.[4])

Sulfone des m-Xylidin.

Bei der Reduction von Nitroxylolsulfonsäure:

$$(\overset{1}{C}H_3 \cdot \overset{3}{C}H_3 \cdot \overset{4}{N}O_2 \cdot \overset{6}{S}O_2OH)$$

gelangten Jacobsen und Ledderboge[5]) zu der entsprechenden Xylidinsulfonsäure. Als Reductions-

[1]) Annalen, 174. 350.
[2]) Sell, Annalen 126. 155.
Malyschev, Journal für prakt. Chemie 1869, 212.
[3]) Annalen, 172. 230.
[4]) Pechmann, Annalen 173. 195.
Neville, Winther, Berichte 13. 1947.
[5]) Berichte, 16. 193.

mittel diente Schwefelammonium. Nölting und Kohn[1]) erwärmten die p-Xylolsulfonsäure mit rauchender HNO_3. Die entstandene Nitrosäure wurde dann mit Schwefelammonium reduciert. Sie erhielten die p-Xylidinsulfonsäure:

$$(\overset{1}{C}H_3 \cdot \overset{2}{N}H_2\overset{4}{C}H_3\overset{6}{S}O_2OH).^2)$$

Löst man Amido-p-Xylol in rauchender H_2SO_4, so gelangt man zur symmetrischen p-Xylidinsulfonsäure:

$$(\overset{1}{C}H_3\overset{2}{N}H_2\overset{4}{C}H_3\overset{5}{S}O_2OH).$$

Sulfone des Mesidin.

Die Mesidinsulfonsäure wurde allein von H. Rose in Angriff genommen.[3]) Die Nitromesitylensulfonsäure wurde in starker NH_3-Flüssigkeit gelöst und mit H_2S gesättigt. Darauf eingedampft, bis zur Entfernung des Schwefelammoniums und der Rückstand in H_2O aufgenommen. Beim Erkalten schieden sich rötliche Krystalle von Amidomesitylensulfonsäure aus.

---

[1]) Berichte, 19. 143.
[2]) Nölting, Witt, Forel, Berichte 18. 2664.
Nölting, Kohn, Berichte 19. 141.
[3]) Annalen, 164. 70.

Experimenteller Teil.

Darstellung der Pseudocumidinsulfonsäure ($\overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{NH_2} \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot \overset{5}{CH_3} \cdot SO_2\overset{6}{O}H$).

Zur Darstellung der Pseudocumidinsulfonsäure ($\overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{NH_2} \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot \overset{5}{CH_3} \cdot SO_2\overset{6}{O}H$) nahm ich das käufliche von den Farbwerken in Höchst bezogene Pseudocumidin ($\overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{NH_2} \cdot \overset{4}{CH_3}\overset{5}{CH_3}$) in Bearbeitung.

Anfangs brachte ich es nur mit concentrierter H_2SO_4 zusammen. Nach Zusatz von NaOH jedoch spaltete sich die Base wieder ab, ein Zeichen dafür, dass sich nicht die Sulfonsäure, sondern das schwefelsaure Salz gebildet hatte.

Daher versuchte ich es mit rauchender H_2SO_4, die ich im Oelbade 2 Stunden bei 180° auf Pseudocumidin einwirken liess. Jetzt hatte sich thatsächlich Pseudocumidinsulfonsäure gebildet. Da aber die grösste Menge verkohlt war, so wiederholte ich meinen Versuch dergestalt, dass ich beim zweiten Male auf nur 140° zwei Stunden erhitzte.

Diesmal war alles flüssig geblieben.

Um die gebildete Säure zu isolieren, goss ich die ganze Flüssigkeit vorsichtig in Wasser und setzte langsam so viel Baryumcarbonat zu, bis die Flüssigkeit nicht mehr aufbrauste und blaues Lacmuspapier nicht mehr rot gefärbt wurde. Nun wurde mit heissem H_2O so lange ausgewaschen, bis im

Filtrat durch H_2SO_4 kein Baryumniederschlag mehr erzeugt wurde. Das Filtrat dampfte ich auf dem Wasserbade ein und erhielt auf die Weise rötlich aussehendes amidopseudocumolsulfonsaures Baryum oder pseudocumidinsulfonsaures Baryum. Bemerken muss ich noch, dass ich zum käuflichen Pseudocumidin das zweifache Volumen rauchender Schwefelsäure hinzugesetzt hatte.

Ein Aussalzen der Pseudocumidinsulfonsäure nach der Methode von Gattermann durch Zusatz von Chlornatriumlösung war nicht erreichbar.

Das pseudocumidinsulfonsaure Baryum hatte 2 Mol. Krystallwasser.

Substanz: 0,232. Verlust: 0,0135.

Gefunden:	Berechnet:
5,82 % Krystallwasser.	5,99 % Krystallwasser.

Substanz: 0,512 gr. $BaSO_4 = 0{,}199$. $Ba = 0{,}116$.

Gefunden:	Berechnet:
22,65 % Ba.	22,79 % Ba.

Substanz: 0,275 gr. Barom. = 767 mm.
Temperatur: 19°. Vol. = 12 ccm. $N = 0{,}013926$.

Gefunden:	Berechnet:
4,97 % N.	4,66 % N.

Ortsbestimmung der SO_2OH-Gruppe.

Die SO_2OH-Gruppe konnte entweder die Stellung 3 oder 6 einnehmen.

Das Amid der durch Abspalten der NH_2-Gruppe resultirenden Pseudocumolsulfonsäure musste dann entweder zwischen 110 bis 116° nach Jacobsen[1]) oder bei 172°[2]), resp. 178 bis 179°[3]) schmelzen.

[1]) Berichte, 19. 1222.
[2]) Berichte, 19. 1218.
[3]) Kelbe, und Pathe, Berichte 19. 1555.

Um nun zu sehen, wohin die SO_2HO-Gruppe getreten war, setzte ich zu einer bestimmten Menge dieses Baryumsalzes die berechnete Menge H_2SO_4, um das Baryum auszufällen. Ich erhielt so die reine Sulfonsäure, die, im Gegensatz zum Baryumsalz, in Alkohol löslich war.

In diese in Alkohol aufgenommene Säure liess ich eine halbe Stunde hindurch salpetrige Säure leiten, um die Pseudocumidinsulfonsäure zu diazotieren. Hieraus gewann ich durch Kochen mit dem vorhandenen absoluten Alkohol die Pseudocumolsulfonsäure. Nachdem der Alkohol verdampft war, rieb ich die Pseudocumolsulfonsäure mit PCl_5 an, um sie ins Chlorid überzuführen. Hierzu brachte ich starkes Ammoniak und liess im Stöpselglase einen Tag lang stehen. Das amidierte Product schmolz, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 113°, was mit dem Pseudocumolsulfamid

$$(\overset{1}{C}H_3 \cdot \overset{4}{C}H_3 \cdot \overset{5}{C}H_3 \cdot \overset{6}{S}O_2NH_2)$$

übereinstimmte, welches zwischen 110 bis 116° schmelzen soll.[1])

Darstellung der Pseudocumidinsulfonsäure.

$$\mathbf{(\overset{1}{C}H_3 \cdot \overset{2}{S}O_2OH \cdot \overset{4}{C}H_3 \cdot \overset{5}{C}H_3 \cdot \overset{6}{N}H_2).}$$

Um eine der vorigen Pseudocumidinsulfonsäure isomere darzustellen, ging ich von der aus der Fabrik von Friedrich Witte, Rostock, bezogenen Pseudocumolsulfonsäure aus

$$(\overset{1}{C}H_3 \cdot \overset{2}{S}O_2OH \cdot \overset{4}{C}H_3 \cdot \overset{5}{C}H_3).$$

Die zerriebene Säure trug ich langsam in kleinen Quantitäten in rauchende concentrierte HNO_3, welche durch Eiswasser gekühlt wurde, ein.

---

[1]) Jacobsen, Berichte 19. 1222.

Das Ganze wurde dann in eine 2—3 Mal so grosse Menge Eiswasser gethan.

Hierbei schied sich eine gelbe Masse in ganz geringer Quantität ab, die sich als ein Dinitropseudocumol herausstellte.

Das Filtrat versetzte ich mit NaCl-Lösung, um das eventuell gebildete Nitropseudocumolsulfonsaure Natrium abzuscheiden. Nach Zusatz eines 3 - 4fachen Volumens wurde eine gelbliche, flockige Masse ausgefällt, die sich als das Mononitropseudocumolsulfonsaure Natrium erwies

$$(\overset{1}{C}H_3 \cdot \overset{2}{S}O_2ONa \cdot \overset{4}{C}H_3\overset{5}{C}H_3\overset{6}{N}O_2).$$

Die hier angegebene Constitutionsformel wird weiter unten bewiesen werden. Zur Reinigung nahm ich dasselbe nochmals in Wasser auf und krystallisierte es hieraus um. 150 gr. Pseudocumolsulfonsäure gaben 30 gr. Mononitropseudocumolsulfonsaures-Natrium. Dasselbe enthielt kein Krystallwasser.

Substanz: 0,300 gr. $Na_2SO_4 = 0{,}077$. $Na = 0{,}025$.

Gefunden:	Berechnet:
8,34 % Na.	8,61 % Na.

Substanz: 0,426 gr. Barom. = 767 mm.
Temperatur: 20°. Vol. = 20 ccm.
$Na = 0{,}0230980$ gr.

Gefunden:	Berechnet:
5,41 % N.	5,24 % N.

Mononitrobrompseudocumol.

$$(CH_3 \cdot \overset{2}{B}r \cdot \overset{4}{C}H_3\overset{5}{C}H_3\overset{?}{N}O_2).$$

Zur weiteren Untersuchung des Nitropseudocumolsulfonsauren Natriums behandelte ich dasselbe mit in concentrierter HCl teilweise gelöstem Brom, welches ich mit dem Nitropseudocumolsulfon-

sauren-Natrium $1^1/_2$ Stunden in einer Schiessröhre auf 100° erhitzte.

Hierdurch spaltete sich die SO_2ONa-Gruppe ab und es bildete sich ein Bromnitropseudocumol.

Dasselbe hatte sich als ein weisser Körper abgeschieden, welcher durch Alkohol, worin er sich leicht löste, gereinigt wurde.

Die Stellung jedoch der Nitrogruppe konnte hieraus noch nicht bestimmt werden, da Kelbe und Pathe, die ein isomeres Nitrobrompseudocumol dargestellt hatten, welches bei 191—192° schmolz, die Ortsbestimmung der NO_2-Gruppe ebenfalls nicht vorgenommen hatten. [1])

Das von mir erhaltene Mononitrobrompseudocumol schmolz bei 90°.

Substanz: 0,2404 gr. AgBr = 0,1840. Br = 0,0783.

Gefunden:	Berechnet:
32,58 % Br.	32,78 % Br.

Substanz: 0,1215 gr. Barom. = 759°.

Temperatur = 24°. Vol. = 6,6. N = 0,00739134.

Gefunden:	Berechnet:
6,08 % N.	5,73 % N.

Ortsbestimmung der NO_2-Gruppe.

Um die Stellung der NO_2-Gruppe in dem von mir dargestellten nitropseudocumolsulfonsauren Natrium zu ermitteln, schloss ich dasselbe mit concentrierter HCl in einer Schiessröhre ein und erhitzte 2 Stunden auf 180°.

Das auf 180° erhitzte Rohr enthielt ein Oel, welches in Aether aufgenommen wurde. Zu erwähnen ist noch, dass das Oel beim Erkalten erstarrte.

---

[1]) Berichte, 19 I. 1548.

Nach dem Verdunsten des Aethers erhielt ich ein festes Product, das bei 25° noch nicht geschmolzen war, mithin von den zwei in Betracht kommenden Nitropseudocumolen:

$$C_6H_2\overset{1}{C}H_3\overset{3}{N}O_2\overset{4}{C}H_3\overset{5}{C}H_3$$ [1]) und

$$C_6H_2\overset{1}{C}H_3\overset{4}{C}H_3\overset{5}{C}H_3\overset{6}{N}O_2$$ [2])

nur das letztere bei 30° erst schmelzende, im Gegensatz zu dem Edler'schen schon bei 20° schmelzenden, sein konnte.

Eine weiter unten ausgeführte Untersuchung, die sich auf Ermittelung der Stellung der NH_2-Gruppe erstreckte, welche durch Reduction dieser NO_2-Gruppe erhalten war, rechtfertigte obige Annahme.

Nitropseudocumolsulfonchlorid.

$$(\overset{1}{C}H_3 \cdot \overset{2}{S}O_2Cl \cdot \overset{4}{C}H_3 \cdot \overset{5}{C}H_3 \cdot \overset{6}{N}O_2).$$

Das durch Nitrierung dargestellte Nitropseudocumolsulfonsaure-Natrium wurde mit PCl_5 in einer Reibschale angerieben und das Ganze in Eiswasser gethan.

Es schied sich eine ölige Masse ab, die sofort fest wurde. Sie wurde abfiltriert, getrocknet und aus Aether als weisser Körper umkrystallisiert.

Es hatte sich nach der Formel:

$$C_6H_2\overset{1}{C}H_3\overset{2}{S}O_2ONa\overset{4}{C}H_3\overset{5}{C}H_3\overset{6}{N}O_2 + PCl_5 =$$

$$C_6H_2\overset{1}{C}H_3\overset{2}{S}O_2Cl\overset{4}{C}H_3\overset{5}{C}H_3\overset{6}{N}O_2 + POCl_3 + NaCl$$

das Nitropseudocumolsulfonchlorid gebildet,

$$(\overset{1}{C}H_3\overset{2}{S}O_2Cl\overset{4}{C}H_3\overset{5}{C}H_3\overset{6}{N}O_2),$$

dessen Schmelzpunkt bei 105° lag.

[1]) Edler, Berichte 18. 629.
[2]) Mayer, Berichte 20. 972.

Substanz: 0,411 gr. $BaSO_4 = 0362$. $S = 0,0498$.

Gefunden:	Berechnet:
12,11 % S.	12,14 % S.

Substanz: 0,321 gr. $AgCl = 0,174$. $Cl = 0,0432$.

Gefunden:	Berechnet:
13,45 % Cl.	13,47 % Cl.

Substanz: 0,3293 gr. Barom. = 770°.
Temperatur: 21,5°. Vol. = 16,1 ccm.
N = 0,01853432.

Gefunden:	Berechnet:
5,60 % N.	5,31 % N.

Nitropseudocumolsulfamid.

$(C_6H_1\overset{1}{C}H_3\overset{2}{S}O_2NH_2\overset{3}{C}H_3\overset{5}{C}H_3\overset{6}{N}O_2)$.

Das vorhin gebildete Nitropseudocumolsulfonchlorid wurde in Alkohol gelöst und dann starkes Ammoniak hinzugethan.

Die Lösung färbte sich gelblich und schied nach 12stündigem Stehen eine weisse warzenförmige Masse ab.

Dieselbe wurde nochmals aus Alkohol umkrystallisiert und zeigte den Schmelzpunkt 176 bis 177°.

Dieses gebildete Nitropseudocumolsulfamid löste sich in verdünnter NaOH und schied sich bei Zusatz von Säuren wieder ab.

Substanz: 0,311 gr. Barom. = 766 mm.
Temperatur: 24°. Vol. = 32 ccm.
NO = 0,036176 gr.

Gefunden:	Berechnet:
11,63 % N.	11,47 % N.

Nitropseudocumolsulfanilid.

$$C_6H_1\overset{1}{C}H_3SO_2\overset{2}{N}HC_6H_5\overset{4}{C}H_3\overset{5}{C}H_3\overset{6}{N}O_2.$$

Das oben dargestellte Nitropseudocumolsulfonchlorid brachte ich in aetherischer Lösung zu 2 Molecülen Anilin. Nachdem ich den Aether abgedampft hatte, blieb eine bräunliche Masse zurück, die aber mit verdünnter Salzsäure gewaschen, schliesslich ganz weiss wurde.

Das Nitropseudocumolsulfanilid scheidet sich aus wässrigem Alkohol als compacte Masse ab.

Aus Eisessig, ebenso aus Aether, giebt es schöne weisse Prismen. In verdünnten Alkalien löst es sich und wird durch Säuren wieder ausgefällt.

So schied es sich, in verdünnter NaOH gelöst, nach langsamem Einleiten von CO_2 wieder aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 147°.

Substanz: 0,375 gr. $BaSO_4 = 0,378$. $S = 0,0510$.

Gefunden:	Berechnet:
13,60 % S.	13,73 % S.

Substanz: 0,2613. Barom. = 759 mm.
Temperatur = 22°. Vol.: 14. $N = 0,0158382$ gr.

Gefunden:	Berechnet:
6,07 % N.	6,00 % N.

Nitropseudocumolsulfonsaures Baryum.

$$(C_6H_1\overset{1}{C}H_3\overset{4}{C}H_3\overset{5}{C}H_3\overset{6}{N}O_2\overset{2}{S}O_2O)_2Ba.$$

Eine concentrierte wässrige Lösung von Nitropseudocumolsulfonsaurem Natrium wurde mit $BaCl_2$ versetzt.

Es entstand sofort ein weisser Niederschlag, welcher auf dem Saugfilter abgesaugt und aus H_2O umkrystallisiert wurde. Nach der Analyse erwies er

sich als Nitropseudocumolsulfonsaures Baryum, welches 3 Mol. Krystallwasser enthielt.

Substanz: 0,170. Verlust = 0,013.

Gefunden:	Berechnet:
7.69 % H_2O.	7,95 % H_2O.

Substanz: 0,245 gr. $BaSO_4$ = 0,0841.
Ba = 0,0494.

Gefunden:	Berechnet:
20,16 % Ba.	20,17 % Ba.

Substanz: 0,315 gr. Barom. = 756 mm.
Temperatur = 25 °. Vol. = 12 ccm.
N = 0,0133128.

Gefunden:	Berechnet:
4,22 % N.	4,12 % N.

Pseudocumidinsulfonsaures Natrium.

$(\overset{1}{C}H_3 \cdot \overset{2}{S}O_2ONa \cdot \overset{4}{C}H_3 \cdot \overset{5}{C}H_3\overset{6}{N}H_2)$.

Das Nitropseudocumolsulfonsaure Natrium wurde in starkem Ammoniak gelöst und in diese Lösung in der Wärme 3 Tage lang Schwefelwasserstoff geleitet. Nach genügendem Zuleiten von H_4S dampfte ich das Ganze ein, um das gebildete Schwefelammonium zu entfernen. Den Rückstand nahm ich in kochendem Wasser auf. Hierbei zeigte sich Schwefel auf der Oberfläche schwimmend, welcher abfiltriert wurde.

Das Filtrat hatte eine rote Färbung angenommen, welche sich nach Zusatz von HCl ins Gelbliche verwandelte.

Nach einiger Zeit schieden sich gelbliche Flocken ab, welche sich als die reine Pseudocumidinsulfonsäure erwiesen.

Da die Pseudocumidinsulfonsäure sich aber nicht in grosser Menge abschied, so gewann ich später besser das Pseudocumidinsulfonsaure Natrium durch

Abdampfen der mit H_2S gesättigten Ammoniaklösung. Dieser hieraus gewonnene Rückstand schwärzte sich beim Erhitzen auf einem Platinblech ohne zu verpuffen. Bei 230° wurde auch die reine Säure schwarz, welche sonst dieselben Erscheinungen zeigte, nur im Platintiegel mit H_2SO_4 zur Verkohlung und zur Verbrennung gebracht, keinen Natriumrückstand mehr liess.

Aus 20 gr. Nitropseudocumolsauren Natriums konnte ich 8–10 gr. Pseudocumidinsulfonsauren Natriums darstellen.

Dieses Pseudocumidinsulfonsaure Natrium hatte 2 Mol. Krystallwasser.

Substanz: 0,232 gr. Verlust = 0,0135.

Gefunden:	Berechnet:
5,82 % H_2O.	5,99 % H_2O.

Substanz: 0,273 gr. Na_2SO_4 = 0,044. Na = 0,014.

Gefunden:	Berechnet:
5,12 % Na.	5,12 % Na.

Substanz = 0,238 gr. Barom. = 756 mm.

Temperatur = 22°. Vol. = 11,6. N = 0,01306972

Gefunden:	Berechnet:
5,48 % N.	5,12 % N.

Ein Baryumsalz liess sich hieraus auf gewöhnliche Weise nicht erhalten, ebenso erwies sich eine hieraus dargestellte Acetylverbindung als nicht fest, sondern war nur als rötliche Schmiere zu erhalten.

Ortsbestimmung der NH_2-Gruppe.

Dieses soeben gewonnene Amidopseudocumolsulfonsaure Natrium oder Pseudocumidinsulfonsaure Natrium wurde behufs näherer Ortsbestimmung in einer Glasröhre eingeschmolzen, in der sich bereits concentrierte Salzsäure befand. Das Ganze wurde eine

Stunde lang auf 180° im Schiessofen erhitzt, um die SO_2ONa-Gruppe abzusprengen. Das Reactionsproduct konnte darauf nur entweder das seiner Zeit von Edler[1]) dargestellte Pseudocumidin:

$$(\overset{1}{C}H_3 \cdot \overset{3}{N}H_2 \cdot \overset{4}{C}H_3\overset{5}{C}H_3)$$

oder das Mayer'sche[2]) sein, da das III. von Schaper[3]) erhaltene

$$(\overset{1}{C}H_3 \cdot \overset{2}{N}H_2 \cdot \overset{4}{C}H_3 \cdot \overset{5}{C}H_3)$$

nicht in betracht kam, weil die SO_2ONa-Gruppe den Platz dieses NH_2 dieses Pseudocumidins einnahm.

Nach Herausnahme der Röhre und Erkaltenlassen derselben wurde die darin befindliche Flüssigkeit alkalisch gemacht, um das Pseudocumidin frei zu erhalten. Durch Wasserdämpfe trieb ich dasselbe in eine Vorlage.

Teilweise löste sich das Pseudocumidin in Wasser, teilweise schwamm es, da ich grosse Quantitäten angesetzt hatte, als Oel auf dem Wasser umher.

Um die salzsaure Base zu bilden, säuerte ich diese Flüssigkeit mit HCl an, und verdampfte dann zur Trockene.

Den Rückstand nahm ich wieder in wenig H_2O auf, um dann die Base durch NaOH abzuspalten. Ist viel Substanz vorhanden, so schwimmt sie als Oel auf der Oberfläche und kann durch den Scheidetrichter von der übrigen Flüssigkeit getrennt werden. Liegt dagegen wenig Substanz vor, so wird alles in Aether aufgenommen und letzterer verdunstet.

---

[1]) Berichte, 18. 629.
[2]) Berichte, 20. 971.
[3]) Journal für prakt. Chemie 1876. 13.

Das so gewonnene Oel erhärtete sich auch auf Kältemischung nicht, sondern behielt seinen flüssigen Aggregatzustand bei, was auf das Mayer'sche Pseudocumidin[1]) ($\overset{1}{C}H_3 \cdot \overset{4}{C}H_3 \cdot CH_2 \cdot \overset{6}{N}H_2$) hindeutete, welches bei -15^0 noch flüssig ist.

Um noch sicherer zu gehen, stellte ich von diesem Pseudocumidin die Acetylverbindung dar, indem ich das Pseudocumidin in der Wärme mit Essigsäureanhydrid behandelte.

Nach dem Erkaltenlassen und Zusetzen von H_2O, bis alles überschüssige Essigsäureanhydrid in Essigsäure verwandelt war, schied sich eine rötliche Masse ab.

Diese nahm ich in Alkohol auf und fällte sie mehrere Male durch H_2O wieder aus.

Die rote Farbe schwand hierbei immer mehr und mehr, bis ich zum Schluss schöne glasglänzende, prismatische Krystalle hatte, die genau bei 186° schmolzen, mithin die Mayer'sche Acetylverbindung des Pseudocumidins ($\overset{1}{C}H_3 \cdot \overset{4}{C}H_3 \cdot \overset{5}{C}H_3 \cdot \overset{6}{N}H_2$) ausmachten.

Es war hierdurch also bewiesen, dass sich anfangs die Pseudocumidinsulfonsäure von der Constitution $C_6H_1\overset{1}{C}H_3\overset{2}{S}O_2OH\overset{4}{C}H_3\overset{5}{C}H_3\overset{6}{N}H_2$ gebildet hatte.

---

[1]) Berichte, 20. 971.

Herrn Professor Dr. Michaelis, dem Leiter des hiesigen Universitäts-Laboratoriums, für rege Teilnahme und freundliche Ratschläge, sowie Herrn Professor Dr. Töhl für wissenschaftliche Unterstützung bei vorliegender Arbeit meinen aufrichtigen Dank auszusprechen ist mir angenehme Pflicht.